Ein Beitrag zur thermischen Umesterung.

Auszug aus der

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl.Chem. Paul M. Troll

1. Berichterstatter: Prof. Dr. S. Skraup
2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. G. Fischer

Würzburg 1956

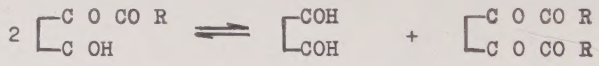
Tag der mündl. Prüfung:
23. Juli 1956

Matterstock[1] und Berg[2] bewiesen, daß die Disproportionierung von Glycol- und Butandiol (1,4)-monoestern um so schneller verläuft, gleichzeitig der Prozentgehalt an Diester im Endzustand um so größer ist, bei je tieferer Temperatur die veresterte Säure decarboxyliert, so daß die Skraup-Ülzmann-Regel[3] auch in diesem Bereich allgemein gültig zu sein scheint.

Wo die Decarboxylierungstemperatur nicht einwandfrei zu ermitteln ist, sollte es demzufolge möglich sein, weitere Säuren in die Decarboxylierungsreihe einzuordnen, wenn das thermische Verhalten ihrer Ester untersucht werden kann.

Dieser Problemstellung haben wir uns zugewandt und das thermische Verhalten untersucht bei den Glycolestern der o- und p-Nitrobenzoesäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure und der Trichloracrylsäure.

Die bei der Disproportionierung der Glycolmonoester von o-Nitrobenzoesäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure erhaltenen Einstellwerte erreichen wir in guter Übereinstimmung auch durch thermische Umwandlung eines molaren Gemisches von Neutralester und freiem Glycol entsprechend Gleichung I.



Gleichung I

Der Einstellwert für die Ester der Trichloracrylsäure war nicht zu gewinnen, da sich der Monoester schon bei der Destillationstemperatur von 149° weitgehend disproportioniert. Die Einordnung unter die gemessenen Säuren erfolgt unter Berücksichtigung der Einstellungsgeschwindigkeit.

Zwischen der Höhe des Einstellwertes und der Disproportionierungsgeschwindigkeit finden wir keinen Zusammenhang bei den Estern der Mono-, Di- und Trichloressigsäure. Denn nach zunehmendem Einstellwert ordnen sich Mono-, Di- und Trichloressigsäureester zwischen

---

1) K. Matterstock Diplomarbeit Würzburg 1953
2) M. Berg Dissertation Würzburg 1955
3) H. Ülzmann Dissertation Würzburg 1950

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Crotonsäureester und Phenylessigsäureester ein, die Disproportionierungsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge vom Di- über Tri- zum Monochloressigsäureester zu und ist bei allen weit größer als beim Phenylessigsäureester (Tab. I, Sp. 6, Sp. 4).

Monoester der	Zeit in Std.	Monoester in %	Geschw.Konst. bei 100°	Geschw.Konst. bei		Einstellwert Diester bei 100°
Salicylsäure	190	92,5	$4 \cdot 10^{-3}$	300°	$50 \cdot 10^{-2}$	43 %
				250°	$21 \cdot 10^{-2}$	
Benzoesäure	48	80	$7{,}4 \cdot 10^{-3}$	300°	$6 \cdot 10^{-2}$	36 %
Crotonsäure	48	67	$8{,}3 \cdot 10^{-3}$	250°	$11 \cdot 10^{-2}$	43 %
Phenylessigsäure	48	58	$11{,}4 \cdot 10^{-3}$	250°	$19 \cdot 10^{-2}$	54 %
Dichloressigsäure	7,5	99				50 %
Trichloressigsäure	5	90	$28 \cdot 10^{-3}$			57 %
Monochloressigsäure (Trichloracrylsäure)	7	61,5	$69 \cdot 10^{-3}$			46 %

Tabelle I.

Die Reihenfolge der Säuren, die sich auf Grund zunehmender Disproportionierungsgeschwindigkeit der Ester ergibt, ist nicht identisch mit derjenigen, die man durch die Anordnung der Ester nach zunehmendem Einstellwert erhält.

Ist die Differenz des Einstellwertes wie beim Phenylessigsäure-, Crotonsäure- und Benzoesäureester bei einer Änderung der Versuchstemperatur um 150° bis 200° in der Größenordnung von 9-13 Einheiten, also verhältnismäßig klein, und der Faktor des Geschwindigkeitswertes nicht größer als 16, dann ist offenbar die Skraup-Ülzmann-Regel gültig.

Da wir bei den chlorierten Essigsäureestern die Temperaturabhängigkeit des Einstellwertes und der Disproportionierungsgeschwindigkeit nicht ermitteln können, ist es auf diese von uns versuchte Weise nicht möglich, etwas über die Decarboxylierungstemperaturen der chlorierten Essigsäuren auszusagen.

Für die Handhabung gemischter Polyester ist jedoch die große Geschwindigkeit, mit der bei den chlorierten Essigsäureestern, mit

Einschränkung beim Trichloracrylsäureester, jeweils der Endzustand erreicht wird, von recht erheblicher Bedeutung und erscheint uns als ein Ergebnis von nicht geringem Interesse.

Darüber hinaus zeigt sich, daß Trichloracrylsäure auf Grund der großen Disproportionierungsgeschwindigkeit ihres Glycolmonoesters zu den bei niedrigerer Temperatur decarboxylierenden Säuren (wie Croton- oder Phenylessigsäure) zu rechnen ist und also in diesem Bereich nicht den aromatischen Säuren (wie z.B. Benzoesäure) entspricht; sie verhält sich also ausgesprochen als α,β ungesättigte Säure.

Keller[4] hat gezeigt, daß die rein thermische Umsetzung einer Säure A mit dem Ester einer Säure B die Geschwindigkeit in direkter Beziehung zur Säurestärke steht. In unseren Untersuchungen sehen wir dagegen keinen Zusammenhang zwischen der Stärke der veresterten Säure und der Disproportionierung des Esters.

Faßt man die bisher behandelte Disproportionierung der Glycolmonoester als einen Sonderfall von Umesterung auf, dann erhebt sich nun die Frage, ob und inwieweit rein thermisch[+] ein Alkohol A einen Alkohol B zu verdrängen vermag, bzw. ob ein Endzustand erreicht werden kann:

$$R\,COO\,B + A \rightleftharpoons R\,COO\,A + B$$

Gleichung II.

Dieser Problemstellung kommt im Hinblick auf die gemischten Polyester eine ganz besondere Bedeutung zu.

Bei der Umesterung von Benzylester mit Phenol und als Rückreaktion Phenolester mit Benzylalkohol im Molverhältnis 1:1 stellt sich ein Gleichgewicht ein, nach 72 Std. mit 86 % Benzylester und 14-15 % Phenolester; es ist praktisch schon nach 48 Std. erreicht, da die Werte von den bei 72 Std. gefundenen nur um maximal 3 Ein-

---

4) J. Keller, Diplomarbeit Würzburg 1953

+) d.h. unter Vermeidung aller katalytisch wirkender Einflüsse, insbesondere unter Ausschluß katalytisch wirksamer Ionen.

heiten abweichen. Da auch Abweichungen von ± 5 % noch innerhalb der erreichbaren Versuchsgenauigkeit liegen, hat sich auch bei der Umesterung von Phenylester mit Methanol bzw. Methylester mit Phenol der Endzustand nach 48 Std. mit 88 und 95 % Methylester und 5 und 11 % Phenolester eingestellt .

Da also ein Alkohol A einen Alkohol B aus dem Ester rein thermisch bis zu einem Einstellwert zu verdrängen vermag, kann man daran denken, eine Art Verdrängungsreihe der Alkohole aufzustellen, die für die Herstellung und das zeitliche Verhalten gemischte Polyester maßgeblich wäre.

Die zu diesen Untersuchungen weiter gewählten Versuche mußten nun allerdings der Löslichkeitsverhältnisse wegen im Molverhältnis 1:5 angesetzt werden+).

Wir erhielten überraschenderweise, weil mit dem Massenwirkungsgesetz nicht übereinstimmend, bei der Hin- und Rückreaktion in konstant gehaltener Zeit ein gleiches Esterverhältnis für die folgenden Paare:

a)	i-Octanolester + Methanol	mit	78 %	Methylester	u.	22 %	i-Octanolester
	Methylester + i-Octanol	"	76 %	"	"	19 %	"
b)	Methylglycolester + Methanol	"	84 %	Methylester	u.	15 %	Methylglycolester
	Methylester + Methylglycol	"	79 %	"	"	15 %	"
c)	Diglycolester + i-Octanol	"	48 %	Glycolester	"	52 %	i-Octanolester
	i-Octanolester + Glycol	"	49 %	"	"	51 %	"
d)	Methylglycolester + i-Octanol	"	97 %	i-Octanolester	u.	2 %	freier Säure
	i-Octanolester + Methylglycol	"	96 %	"	u.	0,5 %	" "
e)	Phenolester + Methanol	"	85 %	Methylester	u.	9 %	Phenolester
	Methylester + Phenol	"	82 %	"	"	18 %	"
f)	Phenolester + Benzylalkohol	"	96 %	Benzylester	"	4 %	"
	Benzylester + Phenol	"	100 %	"	"	0 %	"
	" " nach 72h	"	60 %	"	"	40 %	"
	" " nach 96h	"	51 %	"	"	49 %	"

Tabelle II.

+) vom zweiwertigen Glycol setzten wir pro Säureäquivalent 5 Alkoholäquivalente ein.

Einen Endzustand stellen diese Esterverhältnisse nicht dar, da die Umesterung bei längerem Erhitzen fortschreitet, wie wir an dem, seiner übersichtlichen Analytik wegen gewählten Beispiel Benzylester und Phenol zeigen können (vergl. Tabelle II, f)).

Die ganz verschieden großen Umsätze für die Hin- und Rückreaktion in 48 Stunden bei 215° erlauben es für die Alkohole folgende Unterschiede in der Verdrängungsgeschwindigkeit festzustellen:

Die Bildungsgeschwindigkeit des i-Octanolesters bzw. seine Umesterungsgeschwindigkeit ist sehr stark abhängig von dem mit i-Octanol in Konkurrenz tretenden Alkohol, denn i-Octanol verdrängt 19 % Methanol aus dem Ester, 50 % Glycol und 100 % Methylglycol.

Beim Methanolester ist die Bildungsgeschwindigkeit bzw. die Umesterungsgeschwindigkeit ziemlich unabhängig von der jeweiligen zweiten Alkoholkomponente: Methanol verdrängt die Alkohole zu 78-85% und somit etwas schneller als i-Octanol das Glycol aus dem Ester verdrängt (50%) und langsamer als i-Octanol veresterten Benzylalkohol (100%) in Freiheit setzt unter Bildung von i-Octanolester.

Die Sonderstellung des Methanols, hier sein wenig unterschiedliches Verhalten als verdrängende Komponente gegenüber anderen Alkoholen, hat sich bei rein thermischen Vorgängen wiederholt gezeigt.

Um zu erkennen, inwieweit die mit der Phenylessigsäure gewonnenen Ergebnisse zu einem allgemein gültigen Schluß berechtigen, müßte ein entsprechendes Verhältnis der Verdrängungsgeschwindigkeit mindestens der Größenordnung nach bei Estern anderer Säuren zu finden sein.

Wie ein Vergleich der jeweiligen Ergebnisse für die Hin- und Rückreaktion bei den Glycolestern der Phenylessigsäure, Salicylsäure, Benzoesäure und o-Nitrobenzoesäure mit i-Octanol und umgekehrt der entsprechenden i-Octanolester mit Glycol zeigt, ist das nicht der Fall. Daher gilt ein für eine Säure gefundenes Geschwindigkeitsverhältnis nicht ohne weiteres auch für eine andere Säure.

Die Tatsache, daß zwei Ester der Phenylessigsäure schneller umgeestert werden als die entsprechenden Ester der Benzoesäure kann als Anwendbarkeit der Skraup-Ülzmann-Regel im Bereich der Umesterung gedeutet werden.

Zusammenfassung

1.) Für eine Reihe neuer Säuren wurde bestätigt, daß zwischen Neutralester und freiem Glycol einerseits und dem Monoester andererseits von beiden Seiten her in guter Übereinstimmung ein Gleichgewicht erreicht werden kann.

Zwischen der Geschwindigkeit, mit der dieses Gleichgewicht erreicht wird, und seiner Lage besteht kein Zusammenhang bei den Estern der neu untersuchten Säuren im Gegensatz zu den in früheren Arbeiten verwendeten.

2.) Für die Handhabung gemischter Polyester erscheint die große Geschwindigkeit der Umsetzung chlorierter Essigsäureester und des Trichloracrylsäureesters von großer Bedeutung.

Die Trichloracrylsäure hat hier den Charakter einer α,β ungesättigten Säure.

3.) Rein thermisch kann bei der Einwirkung eines beliebigen Alkohols auf den Ester eines anderen ein echtes, von beiden Seiten her erreichbares Gleichgewicht festgestellt werden.

Der Aufstellung einer "Verdrängungsreihe der Alkohole" aus den Geschwindigkeiten steht die Feststellung entgegen, daß deren Verhältnis bei verschiedenen Säuren nicht gleich bleibt.

In Umesterungs- und Bildungsgeschwindigkeit nehmen hierbei die Ester des Methanols eine Sonderstellung ein.

4.) Für den untersuchten Bereich kann die Skraup-Ülzmann-Regel als gültig angesehen werden, wenn die Temperaturabhängigkeit für Gleichgewicht und Geschwindigkeit nicht abnorm groß ist.

RUDOLF BAEHR DRUCK- UND WERBETECHNIK
WÜRZBURG FOLOFFSTEINSTR. 3